











Water based, solvent- and emulsifierfree microbicidal combination of active agents.**Publication number:** EP0533016**Publication date:** 1993-03-24**Inventor:** LUDWIG GEORG-WILHELM DR (DE); ROTHER HEINZ-JOACHIM DR (DE); KOCHTA JOACHIM DR (DE); BUECHEL KARL HEINZ PROF DR (DE); HOLMWOOD GRAHAM DR (DE)**Applicant:** BAYER AG (DE)**Classification:****- international:** **A01N43/56; A01N33/12; A01N43/653; B27K3/50; A01N43/48; A01N33/00; A01N43/64; B27K3/34; (IPC1-7): A01N25/02; A01N43/52; A01N43/653; A01N43/78; A01N47/18; A01N47/38; B27K3/50; B27K3/52****- european:** A01N33/12; B27K3/50**Application number:** EP19920115276 19920907**Priority number(s):** DE19914131184 19910919**Also published as:** JP5194117 (A)
 FI924165 (A)
 DE4131184 (A1)
 EP0533016 (B1)
 NO180663B (B)**Cited documents:** EP0328466
 FR2368223
 EP0316970
 EP0336489
 EP0189844
more >>**Report a data error here****Abstract of EP0533016**

Microbicidal combinations of active agents of known azole and/or benzimidazole fungicides and quaternary ammonium compounds, which are optionally solvent- and emulsifier-free, and their use in the protection of materials are described.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 533 016 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 92115276.5

22 Anmeldetag: 07.09.92

51 Int. Cl.⁵: **A01N 47/38**, A01N 47/18,
A01N 43/78, A01N 43/653,
A01N 43/52, A01N 25/02,
B27K 3/50, B27K 3/52,
/(A01N47/18,43:653,33:12,
25:02)

30 Priorität: 19.09.91 DE 4131184

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.03.93 Patentblatt 93/12

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT DE DK FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Ludwig, Georg-Wilhelm, Dr.**
Kemmerhofstrasse 181

W-4150 Krefeld 1(DE)

Erfinder: **Rother, Heinz-Joachim, Dr.**
Dahlerdyk 124 E

W-4150 Krefeld 1(DE)

Erfinder: **Kochta, Joachim, Dr.**
Landsberger Strasse 69

W-5300 Bonn 1(DE)

Erfinder: **Büchel, Karl Heinz, Prof. Dr.**
Dabringhausener Strasse 42

W-5093 Burscheld(DE)

Erfinder: **Holmwood, Graham, Dr.**
Krutschelder Weg 105

W-5600 Wuppertal 11(DE)

54 **Wasserbasierte, Lösungsmittel- und emulgatorfreie mikrobizide Wirkstoffkombination.**

57 Beschrieben werden mikrobizide, gegebenenfalls Lösungsmittel- und emulgatorfreie Wirkstoffkombinationen aus bekannten Azol- und/oder Benzimidazolfungiziden und quartären Ammoniumverbindungen sowie deren Verwendung im Materialschutz.

EP 0 533 016 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft neue vorzugsweise wässrige, gegebenenfalls organisch-lösungsmittel- und emulgatorfreie mikrobizide Wirkstoffkombinationen aus bekannten Azolfungiziden und/oder Benzimidazolderivaten und quartären Ammoniumverbindungen.

Es ist bekannt, daß Imidazol- oder Triazolfungizide, wie z.B. das α -[2-(4-Chlorphenyl)-ethyl]- α -(1,1-dimethylethyl)-1-H-1,2,4-triazol-1-ethanol (Tebuconazol), das 2-(1-Chlorcyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,3-triazol-1-yl)-propan-2-ol und das 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1-H-1,2,4-triazol (Propiconazol) als solche oder in Form ihrer Salze zum Schutz von Pflanzen und Saatgut verwendet werden können (vgl. z.B. EP-A 0 040 345, EP-A 0 052 424).

Weiterhin ist bekannt, daß diese Verbindungen auch für den Einsatz im Materialschutz zur Bekämpfung materialzerstörender oder materialverfärbender Mikroben geeignet sind (vgl. z.B. DE-OS 3 621 494 und US 4 079 062).

Die Azolfungizide wie das genannte Tebuconazol weisen jedoch Wirkungslücken bei einigen für den Materialschutz relevanten Keimen wie z.B. *Trichoderma spec.* auf.

Desweiteren ist durch die oft geringe Wasserlöslichkeit von Azolen deren Einsatz in einigen Anwendungsgebieten wie z.B. Leder, wasserbasierter Holzschutz, Desinfektion, Kühlwasserbehandlung, Papierindustrie, Metallverarbeitung, technische Konservierung wasserhaltiger Produkte eingeschränkt oder nicht möglich.

Weiterhin ist bekannt, daß Benzimidazolderivate wie Benzimidazolcarbaminsäuremethylester (BCM, Carbendazim), Methyl-1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazolcarbammat (Benomyl), 2-(2'-Furyl)-1H-benzimidazol (Fuberidazol) und 2-(4'-Thiazolyl)-benzimidazol fungizide Wirksamkeit aufweisen (Farm Chemicals Handbook). Diese können auch im Materialschutz Verwendung finden.

Benzimidazolderivate wie z.B. BCM sind in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich, in Wasser nahezu unlöslich. Außerdem weisen sie Lücken im Wirkspektrum auf, die einen Einsatz im Materialschutz wegen der dort geforderten Breite des Wirkspektrums erschweren können. Auf Grund der Löslichkeitsdaten ist eine direkte Anwendung in wasserbasierten Systemen praktisch ausgeschlossen.

Quartäre Ammoniumsalze sind als breit wirksame Mikrobizide seit langem bekannt und finden z.B. Anwendung in der Desinfektion und Textilkonservierung.

Zwar sind diese Wirkstoffe meistens gut wasserlöslich, neigen aber bei den Anwendungskonzentrationen zu starker Schaumbildung, die in vielen Einsatzfeldern stört. Außerdem können sie aufgrund ihrer kationenaktiven Eigenschaften mit anionischen Komponenten wie Seifen, Tensiden etc. reagieren. Dadurch kann ihr Eigenschaftsprofil negativ beeinflusst werden, beziehungsweise können sie deaktiviert werden. Desweiteren ist bekannt, daß quartäre Ammoniumsalze durch die Anwesenheit von Eiweiß und Schmutz leicht deaktiviert werden.

Für viele Anwendungen in der Praxis des Materialschutzes ist es wünschenswert, die Wirkstoffe in flüssigen Formulierungen einzusetzen, die frei von organischen Lösungsmitteln sind oder in denen der entsprechende Lösungsmittelanteil drastisch reduziert ist.

Wasserunlösliche Lösungsmittel sind inkompatibel mit wässrigen Produkten wie Lederflotten, Dispersionsfarben, Kühl- und Prozesswässern, Desinfektionsmitteln.

Häufig sind auch die Anwender nicht auf die Handhabung von Produkten in Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln eingerichtet, da zur Aufbringung aus dem Lösungsmittel und zu dessen Rückgewinnung, die zur Vermeidung ökologischer Probleme unerlässlich ist, besondere Vorrichtungen erforderlich sind, die mit hohen Investitionskosten verbunden sind.

Wasserlösliche Lösungsmittel wären als Lösungsvermittler in wässrigen Systemen prinzipiell geeignet. Aber sie können, wenn sie ins Abwasser gelangen, ökologische Probleme hervorrufen. Zudem können Lösungsmittel sich in den zu schützenden Produkten störend bemerkbar machen.

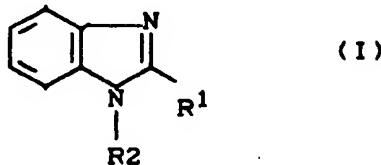
Eine weitere Möglichkeit der Lösevermittlung zur Herstellung wasserbasierter Wirkstoffformulierungen besteht in der Verwendung von Emulgatoren. Bei stark wasserunlöslichen Verbindungen wie Azolen und Benzimidazolderivaten werden hierfür in der Regel große Emulgatormengen benötigt, was aus ökologischen Gründen vermieden werden soll. Ebenso kann die Wirksamkeit mikrobizider Wirkstoffe stark durch die Verwendung von Emulgatoren beeinträchtigt werden. Ebenso kann die Einsetzbarkeit für bestimmte Systeme begrenzt sein.

Aufgabe der Erfindung war daher die Bereitstellung neuer, vorzugsweise wasserbasierter, lösungsmittel- und emulgatorfreier mikrobizider Wirkstoffformulierungen auf der Basis von Azolfungiziden und/oder Benzimidazolderivaten, die sich einfach mit Wasser verdünnen lassen und dabei lagerstabile Gebrauchslösungen liefern.

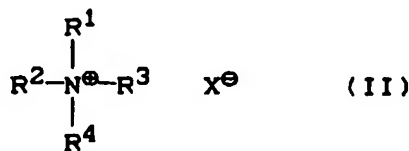
Es wurde nun gefunden, daß neue Wirkstoffkombinationen aus mindestens einem Metallsalz und/oder mindestens einer Säureadditionsverbindung von mindestens einem Azolfungizid, vorzugsweise

- 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon (Triadimefon)

- β -(4-Chlorphenoxy)- α -(1,1-dimethyl-ethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol (Triadimenol)
 - \pm α -[2-(4-Chlorphenyl)-ethyl]- α -(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol (Tebuconazol)
 - (RS)-2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-hexan-2-ol (Hexaconazol)
 - 1-(N-propyl-N-(2-(2,4,6-(trichlorphenoxy)-ethyl)-carbamoyl)-imidazol (Prochloraz)
 - 5 - 2-(1-Chlorcyclopropyl)-1-(2-Chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol
 - 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolon-2-yl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol(Propiconazol)
 - 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolon-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol(Azaconazol)
- wobei in den Fällen, in denen die Verbindungen asymmetrische Kohlenstoffatome haben, auch die Isomeren und Isomerengemische der verschiedensten Zusammensetzungen eingeschlossen sind;
- 10 ganz besonders bevorzugt das \pm α -[2-(4-Chlorphenyl)-ethyl]- α -(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol (Tebuconazol)
- und/oder mindestens einem Metallsalz und/oder mindestens einer Säureadditionsverbindung von mindestens einem Benzimidazolfungizid vorzugsweise der Formel (I)



- in welcher
- 15 R¹ für Carbaminsäureestergruppen, gegebenenfalls weiter substituierte Furyl- oder Thiazolylringe und
- R² für H oder Carbaminsäureestergruppen steht,
- und mindestens einer vorzugsweise fungiziden, quartären Ammoniumverbindung vorzugsweise der Formel (II)



- 35 in welcher
- R¹, R², R³, R⁴ gleich oder verschieden sind und jeweils für unsubstituierte oder substituierte, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppen mit 1-20 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 5-10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und
- 40 1-20 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder Arylgruppen mit 5-10 Kohlenstoffatomen, sowie gegebenenfalls einfach oder mehrfach alkoxylierte Derivate hiervon; wobei als Substituenten Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy in Frage kommen; und wobei 2 oder 3 Reste R¹ bis R⁴ am quartären Zentrum gegebenenfalls mit weiteren Heteroatomen einen gesättigten oder ungesättigten 5-, 6- oder 7-gliedrigen (Hetero)cyclus bilden können und
- 45 X für ein die Wasserlöslichkeit förderndes Anion wie z.B. Halogenid, Sulfat, Alkylsulfonat oder gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonat

steht,

besonders hohe mikrobizide Wirksamkeit aufweisen und gleichzeitig vollkommen wasserlöslich sind und in

50 Wasser stabile Lösungen liefern.

Derartige wäßrige Formulierungen vermeiden die vorgenannten ökologischen und anwendungstechnischen Nachteile lösemittelbasierter oder emulgatorvermittelter Formulierungen und stellen insofern eine wertvolle Bereicherung des Standes der Technik dar.

Als Benzimidazol-Derivate seien vorzugsweise genannt:

- 55 Benzimidazolylcarbaminsäure-methylester (BCM), Methyl-1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazolcarbamate (Benomyl), 2-(2'-Furyl)-1H-benzimidazol (Fuberidazol) und 2-(4'-Thiazolyl)benzimidazol (Thiabendazol).

Besonders bevorzugt ist der Benzimidazolylcarbaminsäuremethylester (BCM).

Als quartäre Ammoniumverbindungen seien vorzugsweise Ammoniumsalze wie

- C₁₂-C₁₄-Alkyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid
- Trimethylcocosammoniumchlorid
- Didecyldimethylammoniumchlorid genannt.

Besonders bevorzugt ist C₁₂-C₁₄-Alkyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid.

5 Die Azol- und die Benzimidazolderivate liegen jeweils in Form ihrer Metallsalz-Komplexe oder als Säureadditions-Salze vor. Als Metallsalz kommen vorzugsweise Salze von Metallen der II. bis IV. Hauptgruppe und der I. und II. sowie IV. bis VII. Nebengruppe des Periodensystems in Frage, wobei Kupfer, Zink, Mangan, Magnesium, Zinn, Eisen, Calcium, Aluminium, Blei, Chrom, Kobalt und Nickel, beispielhaft genannt seien.

10 Als Anionen der Salze kommen solche in Betracht, die sich vorzugsweise von folgenden Säuren ableiten: Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure oder Sulfonsäuren.

Ganz besonders bevorzugt ist eine Kombination von Tebuconazole und/oder BCM vorzugsweise in Form ihrer Hydrohalogenide und C₁₂-C₁₄-Alkyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid.

15 Die Metallsalz-Komplexe können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren erhalten werden, so z.B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z.B. Ethanol und Hinzufügen zum Azol- bzw. Benzimidazolderivat. Man kann Metallsalz-Komplexe in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisieren reinigen.

Zur Herstellung von Säureadditionssalzen kommen vorzugsweise folgende Säuren in Frage: Die 20 Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, insbesondere Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Mandelsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, 2-Hydroxy-ethan-dicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Citronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure sowie Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure, 1,5-Naphthalindisulfonsäure, Alkansulfonsäuren und gegebenenfalls substituierte Benzoesäuren.

Die Säureadditions-Salze der Verbindungen können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungs-25 methoden, z.B. durch Lösung einer Verbindung in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

30 Die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen können in relativ großen Bereichen variiert werden.

So kann das Gewichtsverhältnis von Azolverbindungen (A) zu Benzimidazolderivaten (B) im Bereich von 1:99 bis 99:1 vorliegen, bevorzugt ist das Gewichtsverhältnis A:B = 1:9 bis 9:1, ganz besonders bevorzugt 1:5 bis 5:1. Das Gewichtsverhältnis der Verbindungen (A) oder (B) oder der Summe (A)+(B) zum Anteil 35 quartärer Ammoniumverbindungen (C) kann im Bereich von 1:99 bis 99:1 vorliegen, bevorzugt ist 1:9 bis 9:1, ganz besonders bevorzugt das Gewichtsverhältnis 1:5 bis 5:1.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen weisen eine starke Wirkung gegen Mikroorganismen auf. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen werden im Materialschutz zum Schutz technischer 40 Materialien verwendet; sie sind vor allem wirksam gegen Schimmelpilze, holz- bzw. lederverfärbende und holz- bzw. lederzerstörende Pilze und Bakterien, sowie gegen Hefen, Algen und Schleimorganismen. Beispielhaft - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Gattungen von Mikroorganismen genannt:

Alternaria wie *Alternaria tenuis*, Aspergillus wie *Aspergillus niger* und *Aspergillus terreus*, Aureobasidium wie *Aureobasidium pullulans*, Chaetomium wie *Chaetomium globosum*, Cladosporium wie *Cladosporium herbarum*, Coniophora wie *Coniophora puteana*, Gliocladium wie *Gliocladium virens*, Lentinus wie *Lentinus tigrinus*, Paecilomyces wie *Paecilomyces varioti*, Penicillium wie *Penicillium brevicaulis*, *Penicillium glaucum* und *Penicillium pinophilum*, Polyporus wie *Polyporus versicolor*, Sclerophoma wie *Sclerophoma pityophila*, Streptoverticillium wie *Streptoverticillium reticulum*, Trichoderma wie *Trichoderma viride*, Trichophyton wie *Trichophyton mentagrophytes*;

Escherichia wie *Escherichia coli*, Pseudomonas wie *Pseudomonas aeruginosa*, Staphylococcus wie *Staphylococcus aureus*;

50 Candida wie *Candida albicans*.

Die Menge der eingesetzten Wirkstoffkombinationen ist von der Art und dem Vorkommen der Mikroorganismen, der Keimzahl und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,001 bis 55 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, der Wirkstoffgemische, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Die neuen Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten ange-

wendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln, Emulgatoren, Dispergatoren und/oder Binde- oder Fixiermitteln, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommen organischchemische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische und/oder polare organische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische und/oder ein öliges bzw. öartiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser mit mindestens einem Emulgator und/oder Netzmittel in Frage. Als übliche schwerflüchtige, wasserunlösliche ölige oder öartige Lösungsmittel werden vorzugsweise die jeweiligen Mineralöle/mineralöl-haltige Lösungsmittelgemische oder deren Aromatenfraktionen verwendet. Beispielhaft seien Testbenzin, Petroleum oder Alkylbenzole genannt, daneben Spindelöl und Monochlornaphthalin. Die Siedebereiche dieser schwerflüchtigen Lösemittel(gemische) überstreichen den Bereich von ca. 170° C bis maximal 350° C.

Die vorbeschriebenen schwerflüchtigen öligen oder öartigen Lösungsmittel können teilweise durch leichter flüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden.

Zur Herstellung eines Holzschutzmittels wird vorzugsweise ein Teil des oben beschriebenen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches durch ein polares organischchemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen dabei Lösungsmittel, die Hydroxygruppen, Estergruppen, Ethergruppen oder Gemische dieser Funktionalitäten enthalten, zum Einsatz. Beispielhaft seien Ester oder Glykolether genannt. Als Bindemittel werden erfindungsgemäß verstanden wasserverdünnbare bzw. in organisch-chemischen Lösungsmitteln löslich, dispergier- oder emulgierbare Kunstharze, bindende trocknende Öle, z.B. auf Basis von Acrylharzen, Vinylharzen, Polyesterharzen, Polyurethanharzen, Alkydharzen, Phenolharzen, Kohlenwasserstoffharzen, Siliconharzen. Das benutzte Bindemittel kann als Lösung, Emulsion oder Dispersion eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Gemische aus Alkydharze und trocknendem pflanzenlichen Öl verwendet. Besonders bevorzugt sind Alkydharze mit einem Ölanteil zwischen 45 und 70 %.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher (gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällens vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat und Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt vorzugsweise Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Technische Materialien sind erfindungsgemäß nicht lebende Materialien, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Bevorzugte technische Materialien im Sinne der Erfindung sind Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel, wäßrige Hydraulikflüssigkeiten und Kühlkreisläufe.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen, Mittel bzw. Konzentrate werden vorzugsweise zum Schutz von Leder, Holz und Holzwerkstoffen gegen Mikroorganismen, z.B. gegen leder-, holzzerstörende oder leder-, holzverfärbende Pilze, insbesondere im temporären Holzschutz eingesetzt werden.

Unter Holz, welches durch die erfindungsgemäßen Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzzäune, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum-, Doppelvakuum- oder Druckverfahren erzielt.

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination bzw. den daraus herstellbaren Mitteln, Konzentraten oder ganz allgemein Formulierungen wird erhöht, wenn gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Stoffe, Fungizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe zur Vergrößerung des Wirkspektrums oder Erzielung besonderer Effekte wie z.B. dem zusätzlichen Schutz vor Insekten

- 5 zugesetzt werden. Besonders günstige Mischungspartner sind z.B. die folgenden Verbindungen:
Sulfenamide wie Dichlofluanid (Euparen), Tolyfluanid (Methyleuparen), Folpet, Fluorfolpet; Thiocyanate wie Thiocyanatomethylthiobenzothiazol (TCMTB), Methylenbisthiocyanat (MBT); Morpholinderivate wie C₁₁-C₁₄-4-Alkyl-2,6-dimethylmorpholinhomologe (Tridemorph), (±)-cis-4-[3-tert.-Butylphenyl]-2-methylpropyl]-2,6-dimethylmorpholin (Fenpropimorph), Falimorph; Phenole wie o-Phenylphenol, halogenierte Kresole, Tri-
10 bromphenol, Tetrachlorphenol, Pentachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol; Dichlorphen; Iodpropargyl-derivate wie Iodpropargyl-butylcarbammat (IPBC), -chlorphenylformal, -phenylcarbammat, -hexylcarbammat, -cyclohexylcarbammat; Isothiazolinone wie N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, N-Octylisothiazolin-3-on (Ochthilnone); Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn, Zn-Salze) Tetrachloro-4-methyl-sulphonylpyridin, Tetrachlor-4-methyl-
15 sulphonylpyridin; Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zink-naphthenat, -octoat, -2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat, -oxid; Zinksalze von Dialkyldithiocarbamaten; Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD); 2,4,5,8-Tetrachlorisophthalonitril (Chlorthalonil); Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol; Thiazolylbenzimidazol; Chinoline wie γ-Hydroxychinolin; Benzylalkoholmono(poly)hemiformal; Tris-N-(cyclohexyldiazoniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclohexyldiazoniumdioxy)-tributylzinn.

- 20 Als Insektizide werden bevorzugt zugesetzt:
Phosphorsäureester wie Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, 1-(4-Chlorphenyl)-4-(O-ethyl, S-propyl)-phosphoryloxypyrazol (TIA-230), Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoate, Carbamate wie Aldicarb, Bendiocarb, BPMC (2-(1-Methylpropyl)phenylmethylcarbammat), Butocarboxim, Butoxicarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Isoprocarb, Methomyl,
25 Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur und Thiodicarb;
Pyrethroide wie Allethrin, Alphamethrin, Bioresmethrin, Byfenthrin (FMC 54 800), Cycloprothrin, Cyfluthrin, Decamethrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Alpha-cyano-3-phenyl-2-methylbenzyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluormethylvinyl)cyclopropanecarboxylat, Fenprothrin, Fenfluthrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate, Permethrin und Resmethrin; Nitroimide wie 1-[(8-Chlor-3-pyridinyl)-methyl]-4,5-
30 dihydro-N-nitro-1H-imidazol-2-amin (Imidacloprid).

Als andere Wirkstoffe kommen in Betracht Algizide, Molluskizide, Wirkstoffe gegen "sea animals", die sich auf z.B. Schiffsbodenanstrichen ansiedeln.

- Die zum Schutz der technischen Materialien verwendeten mikrobiziden Mittel oder Konzentrate enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in einer Konzentration von 0,01 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 60 Gew.-%, daneben gegebenenfalls 0,001 bis 10 Gew.-% eines geeigneten weiteren Fungizids, Insektizids oder eines weiteren Wirkstoffs wie oben genannt.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen bzw. Mittel ermöglichen in vorteilhafter Weise, die bisher verfügbaren mikrobiziden Mittel durch effektivere und umweltverträglichere zu ersetzen. Sie zeigen eine gute Stabilität und haben in vorteilhafter Weise ein breites Wirkungsspektrum.

- 40 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung ohne sie darauf zu limitieren. Teile und Prozentangaben bedeuten Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

Beispiel 1

- 45 Mikrobizides Gemisch auf Basis Tebuconazol, BCM und C₁₂/C₁₄-Alkyl-benzyl-dimethyl-ammoniumchlorid

- 21,6 g C₁₂/C₁₄ Alkyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid werden in 845 ml Wasser gelöst vorgelegt. Unter Rühren werden 34 g konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Hierzu werden 80 g Tebuconazol und 20 g BCM gegeben. Nach zweistündigem Rühren bei 65 - 70°C erhält man eine klare, stabile wässrige
50 Formulierung des Wirkstoffgemischs, die sich beliebig weiter mit Wasser verdünnen läßt.

Beispiel 2

Mikrobizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen

55

Diese Wirksamkeit kann an Hand der MHK (minimale Hemmkonzentration)-Werte belegt werden.

Bestimmung der MHK-Werte:

Zum Nachweis der Wirksamkeit gegen Pilze, Hefen und Bakterien wurden die minimalen Hemm-Konzentra-

tionen (MHK) erfindungsgemäßer Mischungen bestimmt:

Ein Agar, der aus Bierwürze und Pepton hergestellt wird, wird mit erfindungsgemäßen Wirkstoffen in Konzentrationen von 0,1 mg/l bis 5.000 mg/l versetzt. Nach Erstarren des Agars erfolgt Kontamination mit Reinkulturen der in der Tabelle aufgeführten Testorganismen. Nach 2-wöchiger Lagerung bei 28° C und 60 bis 70 % rel. Luftfeuchtigkeit wird die MHK bestimmt. MHK ist die niedrigste Konzentration an Wirkstoff, bei der keinerlei Bewuchs durch die verwendete Mikrobenart erfolgt; sie ist in der nachstehenden Tabelle 1 angegeben.

Tab. 1

10

15

20

25

30

35

40

MHK-Werte des Gemischs gegen Schimmelpilze, Hefen und Bakterien	
Prüfkeime	Gemisch gemäß Beispiel 1 MHK-Werte in mg/l
Penicillium brevic.	50
Chaetomium globosum	10
Aspergillus niger	50
Lentius tigrinus	5
Sclerophoma pityoph.	5
Trichoderma viride	75
Cladosporium herb.	5
Alternaria tenuis	400
Aureobasidium pull.	5
Escherichia coli	800
Pseudomonas fluorescens	>800
Bacillus subtilis	50
Aeromonas punctata	100
Proteus mirabilis	>800
Aerobacter Aerogenes	250
Bacillus mycoides	75
Leuconostoc mesenteroides	100
Staphylococc. aureus	50
Pseudomonas aerug.	>800
Rhodotorula mucilaginosa	100
Candida albicans	75
Candida krusei	35
Saccharomyces bayanus	7,5
Torula rubra	100
Saccharomyces cerevisiae	250
Torula utilis	35

Beispiel 3

45 Lederkonservierung

Geprüft wird die Wirksamkeit der Mischung gemäß Beispiel 1 für die Konservierung von feuchtem Chromleder (wetblue). Die Mischung gemäß Beispiel 1 wird während der Chromgerbung von Rinderhaut zugesetzt. Aus dem erhaltenen wetblue werden dann runde Proben (Ø 3 cm) entnommen, die in Anlehnung an die Schweizer Prüfnorm SNV 195 921, im Agar-Diffusions-Test in Petrischalen auf kontaminierten Agar aufgelegt werden. Zur Kontamination dienen die Prüfpilze Aspergillus niger, Trichoderma viride und Penicillium glaucum. Die Proben werden bei 28° C/80-100% Luftfeuchte im Brutschrank gelagert. Es wird geprüft, wie lange die wetblue-Proben ohne Schimmelbefall bleiben.

Ergebnis: Folgeseite

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Mikrobizid Dosierung in Gew.-% Zeit ohne Schimmelbefall (Tage)
bez. auf Blößengewicht A. niger P. glaucum T. viride

Beispiel 1	0,05	> 28	> 28	5
	0,10	> 28	> 28	17
	0,25	> 28	> 28	> 28

Vergleichsbeispiel

A*)	0,05	4	> 28	4
	0,10	5	> 28	4
B**)	0,08	4	> 28	3
	0,24	6	> 28	4
ohne Wirkstoff	-	3	3	3

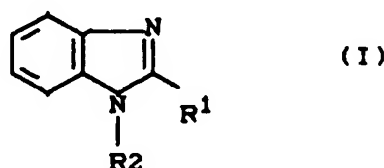
- *) 14,4 % Tebuconazole
 1,0 % BCM
 3,3 % Dodecylbenzolsulfonsäure
 61,3 % Propylenglykol-mono-methylether
 20,0 % ethoxyliertes Nonylphenol (ca. 10 EO)

**) Alkyl (C₁₂/C₁₄)-benzyl dimethyl-ammoniumchlorid

Die Ergebnisse belegen die hervorragende Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mikrobizidmischung gemäß Beispiel 1.

Patentansprüche

1. Wirkstoffkombination aus mindestens einem Metallsalz und/oder mindestens einer Säureadditionsverbindung von mindestens einem Azol-Derivat und/oder mindestens einem Metallsalz und/oder mindestens einer Säureadditionsverbindung von mindestens einem Benzimidazol-Derivat und mindestens einer quartären Ammoniumverbindung.
2. Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1, enthaltend mindestens einen der folgenden Azolfungizide:
 - 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon(Triadimefon)
 - β-(4-Chlorphenoxy)-α-(1,1-dimethyl-ethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol
 - ± α-[2-(4-Chlorphenyl)-ethyl]-α-(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol
 - (RS)-2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-hexan-2-ol
 - 1-(N-propyl-N-(2-(2,4,6-(trichlorphenoxy)-ethyl)-carbamoyl)-imidazol
 - 2-(1-Chlorcyclopropyl)-1-(2-Chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol
 - 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolon-2-yl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol(Propiconazol)
 - 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolon-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol(Azaconazol)
 und/oder mindestens ein Benzimidazolfungizid der Formel (I)

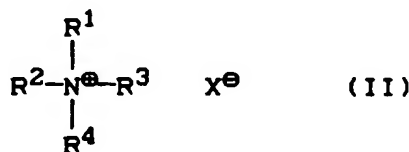


in welcher

R¹ für Carbaminsäureestergruppen, gegebenenfalls weiter substituierte Furyl- oder Thiazolylringe und

R² für H oder Carbaminsäureestergruppen steht,

und mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung der Formel (II)



in welcher

R¹, R², R³, R⁴ gleich oder verschieden sind und jeweils für unsubstituierte oder substituierte, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppen mit 1-20 Kohlenstoffatomen, Alkylaryl- und Aralkylgruppen mit jeweils 5-10 Kohlenstoffato-

men im Arylteil und 1-20 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder Arylgruppen mit 5-10 Kohlenstoffatomen, sowie gegebenenfalls einfach oder mehrfach alkoxylierte Derivate hiervon; wobei als Substituenten Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Alkoxy in Frage kommen; und wobei 2 oder 3 der Substituenten am quartären Zentrum gegebenenfalls mit weiteren Heteroatomen einen gesättigten oder ungesättigten 5-, 6- oder 7-gliedrigen (Hetero)cyclus bilden können und

X für ein die Wasserlöslichkeit förderndes Anion

steht.

3. Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze in Form der Halogenwasserstoffsäure-, Phosphorsäure-, Salpetersäure- und/oder Schwefelsäureanionen vorliegen.
4. Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1, enthaltend Tebuconazole und/oder BCM und C₁₂-C₁₄-Alkylbenzyl-dimethyl-ammoniumchlorid in Form ihrer Hydrohalogenide.
5. Mikrobizide Mittel für den Materialschutz, enthaltend eine Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1, Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls weitere Wirkstoffe.
6. Mikrobizide Mittel gemäß Anspruch 5, enthaltend Wasser.
7. Mikrobizide Mittel gemäß Anspruch 5, zum Schutz von Leder und Holz.
8. Verfahren zur Bekämpfung von Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 auf Mikroben oder deren Lebensraum einwirken läßt.
9. Verwendung der Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1, als Mikrobizid zum Schutz von technischen Materialien.
10. Verwendung gemäß Anspruch 9 als Fungizid zum Schutz von Leder und Holz.
11. Verwendung der Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von stabilen, gegebenenfalls organisch-lösungsmittel- und emulgatorfreien wäßrigen mikrobiziden Mitteln.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 5276

Seite 1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
X	EP-A-0 328 466 (XYLOCHIMIE) * Seite 2, Zeile 62 - Seite 9, Zeile 50 * * Seite 10, Zeile 20 - Zeile 21 * * Seite 12, Zeile 9 - Zeile 12 * * Seite 12, Zeile 22 - Zeile 49 * * Anspruch 1 *	1-2,5-11	A01N47/38 A01N47/18 A01N43/78 A01N43/653 A01N43/52 A01N25/02 B27K3/50 B27K3/52
Y	---	3,4	// (A01N47/18, 43:653, 33:12, 25:02)
Y	FR-A-2 368 223 (PRODUITS SANDOZ) * Seite 1, Zeile 36 - Seite 2, Zeile 16 * * Seite 3, Zeile 24 - Zeile 31 * * Seite 5; Beispiel 1 * * Seite 8, Zeile 17 - Zeile 27 *	3	
Y	---	4	
X	EP-A-0 316 970 (BAYER) * Seite 2, Zeile 9 - Zeile 20 * * Seite 3, Zeile 22 - Zeile 39 *		
X	EP-A-0 336 489 (JANSSEN PHARMACEUTICA) * Seite 2, Zeile 52 - Seite 3, Zeile 17 * * Seite 4, Zeile 47 - Seite 5, Zeile 10 * * Seite 5, Zeile 28 * * Seite 6, Zeile 11 - Zeile 14 *	1-3,8,11	
Y	---		
Y	EP-A-0 189 844 (DR. WOLMAN) * Seite 1, Zeile 3 - Zeile 5 * * Seite 1, Zeile 22 - Seite 2, Zeile 32 * * Ansprüche 1,6 *	1-11	A01N B27K

	-/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchant DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04 DEZEMBER 1992	
		Prüfer W. Laners	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : schriftliche Offenbarung P : Zwischeninventar		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 5276

Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)	
Y	BE-A-904 660 (JANSSEN PHARMACEUTICA) * Seite 3, Zeile 5 - Zeile 13 * * Seite 7, Zeile 24 - Seite 9, Zeile 10 * * Seite 9, Zeile 28 - Zeile 31 * * Seite 10, Zeile 22 - Zeile 27 * * Seite 13, Zeile 13 - Zeile 15 * * Seite 14, Zeile 22 - Zeile 27 * * Seite 15, Zeile 33 - Seite 16, Zeile 3 * & CHEMICAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL Section Ch, Week 8637, 5. November 1986 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C, AN 86-239113/37 * Zusammenfassung * ---	1-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)	
A	DE-A-3 614 909 (DR. WOLMAN) * das ganze Dokument * ---	1-11		
A	EP-A-0 237 764 (BAYER) * Seite 2, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 38 * * Seite 5, Zeile 26 - Seite 6, Zeile 12 * * Seite 8, Abbildungen (III-1), (III-2), (III-4) * * Seite 12, Abbildung (VI-1) * * Seite 17, Zeile 48 - Zeile 50 * * Seite 18, Zeile 34 - Zeile 41 * * Seite 20, Zeile 47 - Zeile 48 * ---	1-11		
A	FR-A-2 472 341 (ESBJERG KEMIKALIEFABRIK) * Seite 3, Zeile 23 - Seite 4, Zeile 39 * * Seite 6; Beispiel 4 * ---	1-11		
A	EP-A-0 252 875 (CIBA-GEIGY) * Seite 2, Absatz 3 - Seite 3, Absatz 1 * * Seite 6, Zeile 6 - Zeile 14 * * Seite 7, Absatz 4 - Seite 8, Absatz 1 * * Seite 10, Absatz 4 * * Seite 12; Beispiel 5 * * Anspruch 19 * ---	1-11		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt				
Recherchierter DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04 DEZEMBER 1992		
		Prüfer W. Laners		
KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE				
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : literarisches Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 5276
Seite 3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 5)
A	EP-A-0 035 096 (DESOWAG-BAYER HOLZSCHUTZ) * Seite 3, Zeile 10 - Zeile 17 * * Seite 4, Zeile 5 - Seite 7, Zeile 8 * * Seite 12, Zeile 10 - Seite 13, Zeile 11 * -----	1-11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 5)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchant	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	04 DEZEMBER 1992	W. Lamers	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überwachungsrelevantes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung F : Zwischenliteratur			